

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung  
einer Patentanmeldung**

**Aktenzeichen:** 103 45 500.0

**Anmeldetag:** 30. September 2003

**Anmelder/Inhaber:** EPCOS AG, 81669 München/DE

**Bezeichnung:** Keramisches Vielschicht-Bauelement und Verfahren  
zu dessen Herstellung

**IPC:** H 01 L, C 04 B

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 2. November 2004  
**Deutsches Patent- und Markenamt**  
**Der Präsident**  
Im Auftrag

Letang

**PRIORITY DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

Beschreibung

Keramisches Vielschicht-Bauelement und Verfahren zu dessen Herstellung

5

Die Erfindung betrifft ein keramisches Vielschicht-Bauelement mit einem Stapel alternierender Keramiksichten und kupferhaltiger, als Innenelektroden dienender Elektrodenschichten, wobei die Innenelektroden an

10

Außenkontakte angeschlossen sind, welche an einander gegenüberliegenden Außenseiten des Stapels senkrecht zu der Schichtanordnung angeordnet sind, wobei die an verschiedenen Außenkontakten angeschlossenen Innenelektroden ineinander greifen. Ein solches Bauelement bzw. Verfahren zu dessen Herstellung ist z. B. aus der Druckschrift DE 20023051.4 bekannt.

15

Des weiteren betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung des genannten Vielschicht-Bauelements.

20

Aus der Druckschrift DE 9700463 ist ein Verfahren zur Herstellung von Grünfolien für piezokeramische Vielschichtbauelemente mit Ag/Pd-Innenelektroden bekannt, bei dem ein Piezokeramikpulver vom Typ PZT (PZT = Bleizirkonattitanat) eingesetzt wird.

25

Das Material bzw. das Verfahren zum Einbrennen der an die Innenelektroden kontaktierten Außenelektroden sollte im Prinzip so gewählt werden, daß einerseits das Elektrodenmetall nicht oxidiert und andererseits die Keramik nicht reduziert wird. Daher wird in der Regel ein Edelmetall bzw. eine Edelmetallegierung als Elektrodenmaterial verwendet.

30

In der Druckschrift DE 19945933 ist z. B. ein Verfahren zur Herstellung von Außenelektroden bei piezokeramischen Bauelementen auf der Basis der PZT-Keramik und der Ag/Pd-Innenelektroden beschrieben. Die Kontaktierung der Ag/Pd-

35

Innenelektroden erfolgt mit einer Metallpaste mit einem Silbergehalt von > 65 % und einem organischen Binder, die bei ca. 700°C eingebrannt wird. Der Einbrand der Metallpaste wird in der Luftatmosphäre durchgeführt, da in dem organischen Pastenbinder enthaltene aromatische Verbindungen unter reduzierenden Bedingungen nicht vollständig zersetzt werden können. Dieses Verfahren ist jedoch für ein Vielschicht-Bauelement mit PZT-Keramik und kupferhaltigen Innenelektroden nicht geeignet, da bei den üblichen Entbinderungs- bzw. Einbrandtemperaturen nur unter einem bestimmten sehr niedrigen Sauerstoffpartialdruck von  $< 10^{-2}$  Pa einerseits die PZT-Keramik nicht reduziert und andererseits metallisches Kupfer zugleich nicht oxidiert wird. Daher können die Ag/Pd-Außenelektroden in einem keramischen Vielschicht-Bauelement mit kupferhaltigen Innenelektroden nicht verwendet werden.

Mit einem aus der Druckschrift DE 20023051 U1 bekannten Bauelement gelingt es, den Nachteil der Kostenbelastung bei piezokeramischen Vielschichtbauelementen auf der Basis einer PZT-Keramik und Ag/Pd-Innenelektroden zu vermeiden, indem anstelle der teuren Ag/Pd-Innenelektroden kupferhaltige Innenelektroden verwendet werden. In dieser Druckschrift ist jedoch nicht erwähnt, welches Material zum Einbrennen von Außenelektroden in einem piezokeramischen Bauelement mit kupferhaltigen Innenelektroden geeignet ist.

Die Aufgabe der Erfindung ist es, ein keramisches Vielschicht-Bauelement mit Innenelektroden und Außenkontakten zur Kontaktierung der Innenelektroden anzugeben, in dem die Haftfestigkeit der Außenkontakte ausreichend hoch ist, sowie Verfahren zu dessen Herstellung, bei dem die Keramik nicht reduziert wird und bei dem weder Innen- noch Außenelektroden oxidieren.

Die Aufgabe der Erfindung wird bei einem Bauelement der eingangs genannten Art durch das Kennzeichen von Anspruch 1 und durch das Verfahren gemäß Anspruch 11 gelöst.

Die Erfindung gibt ein keramisches Vielschicht-Bauelement mit einem Stapel alternierender Keramiksichten und als Innenelektroden dienender kupferhaltiger Elektrodenschichten, wobei die Innenelektroden an Außenkontakte angeschlossen sind. Die Außenkontakte sind an einander gegenüberliegenden Außenseiten des Stapels senkrecht zu der Schichtanordnung angeordnet, wobei die zu verschiedenen Außenkontakten angeschlossenen Innenelektroden ineinander greifen. Das Vielschicht-Bauelement ist dadurch gekennzeichnet, daß die Außenkontakte metallisches Kupfer enthalten, wobei die Haftfestigkeit der Außenkontakte am Stapel mindestens 50 N beträgt.

Die Keramiksichten werden vorzugsweise aus keramischen Grünfolien hergestellt, die einen thermohydrolytisch abbaubaren Binder enthalten, und können eine ferroelektrische Perowskitkeramik mit der allgemeinen Zusammensetzung  $ABO_3$ , insbesondere vom PZT-Typ  $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$ , umfassen.

Die Erfindung gibt ferner ein Verfahren zur Herstellung eines erfindungsgemäßen Bauelements an, bei dem die Entbinderung bei einer Temperatur  $\leq 300^\circ C$  durchgeführt bzw. komplett abgeschlossen wird. Die Entbinderung erfolgt im Stickstoffstrom unter Zudosierung von Wasserdampf, wobei der Wasserdampfpartialdruck so eingestellt wird, daß der ihm entsprechende Sauerstoffpartialdruck bei der gegebenen Temperatur zwischen den Gleichgewichtspunkten von  $Cu/Cu_2O$  und  $PbTiO_3/Pb$  liegt. Der Gleichgewichtspunkt entspricht einem solchen Sauerstoffpartialdruck, bei dem sowohl ein reduziertes Metall als auch eine diesem Metall entsprechende Metallverbindung thermodynamisch stabil sind und koexistieren können, ohne ineinander zu übergehen.

Erfindungsgemäß wird der Pastenbinder in einer reduzierten Atmosphäre von z. B.  $< 10^{-2}$  Pa bei einer vergleichsweise niedrigen Temperatur  $\leq 300^\circ C$  vollständig gespaltet, da bei

höheren Entbinderungstemperaturen der für die Verbrennung des im organischen Binder enthaltenen Kohlenstoffs unzureichende Sauerstoff zum Teil aus der Gitterstruktur der Keramik herausgezogen wird, was die Eigenschaften der Keramikschichten beeinträchtigt.

Eine vollständige Spaltung organischer Anteile wird erfindungsgemäß dadurch ermöglicht, daß die Entbinderung im Stickstoffstrom unter Zudosierung von Wasserdampf durchgeführt wird, wobei eine hydrolytische Spaltung zustande kommt. Der Zusatz des Wasserdampfs bewirkt, daß der Sauerstoffpartialdruck thermodynamisch bedingt absinkt, wobei der Sauerstoffpartialdruck einen gewissen Wert jedoch nicht unterschreitet, bei dem die Keramik reduktiv zu degradieren anfängt.

Andererseits überschreitet der Sauerstoffpartialdruck auch nicht einen bestimmten Wert, bei dem bei der gegebenen Temperatur das metallische Kupfer anfängt zu oxidieren.

Der Sauerstoffpartialdruck wird also so niedrig gewählt, daß die Reduktionsprozesse in der Keramik noch hinreichend gehemmt sind und gleichzeitig das in der Metallpaste enthaltene Kupfer nicht mehr oxidiert.

Der Sauerstoffpartialdruck wird nicht nur beim Entbinderungsprozeß, sondern auch beim Einbrand der Metallpaste so gehalten bzw. zu jedem Zeitpunkt entsprechend der Temperatur derart angepaßt, daß er im  $p(T)$ -Diagramm bei jeder Prozeßtemperatur zwischen den Gleichgewichtspunkten von  $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}$  und  $\text{Pb}/\text{PbO}$  liegt.

Der Kupferanteil in der Metallpaste ist vorzugsweise  $> 70\%$ . Als organischer Pastenbinder wird vorzugsweise Acrylharzbinder verwendet.

Die Erfindung ermöglicht die Verwendung einer (kupferhaltigen) Metallpaste mit einem organischen Pastenbinder zur

Herstellung von Außenkontakten in einem piezokeramischen Bauelement mit kupferhaltigen Innenelektroden.

5 Zur Herstellung von Außenkontakten wird vorzugsweise eine kupferhaltige Metallpaste mit Kupfergehalt von  $> 70 \text{ m\%}$ , z. B.  $78 \text{ m\%}$ , einem Glasfluß und einem organischen Binder, z. B. Acrylharzbinder, verwendet.

10 Der Glasfluß (Glasfritte) besteht vorzugsweise im wesentlichen aus  $\text{PbO}$  und  $\text{SiO}_2$ , kann jedoch auch weitere Bestandteile, z. B.  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{BaO}$  aufweisen. Der Anteil des Glasflusses in der Metallpaste ist vorzugsweise kleiner als  $5 \text{ m\%}$ . Die Zusammensetzung und der Anteil des Glasflusses werden so gewählt, daß die in der Metallpaste der  
15 Außenkontakte enthaltene Glasfritte teilweise in die Keramik eindiffundiert und dadurch die Haftfestigkeit der Außenkontakte an den Stapelseiten erhöht.

20 Zunächst wird in einem an sich bekannten Verfahren ein Stapel übereinander liegender Elektrodenschichten, die in einem fertigen Bauteil den Innenelektroden entsprechen, und Schichten aus einem Keramikmaterial erzeugt. Die Elektrodenschichten bestehen aus einer kupferhaltigen Metallpaste und können z. B. in einem Siebdruckverfahren auf die Schichten aus einem  
25 Keramikmaterial aufgetragen werden.

Die kupferhaltige Metallpaste wird ferner z. B. in einem Siebdruckverfahren auf einander gegenüberliegende Seiten des Stapels der übereinander liegenden Innenelektroden und  
30 Keramikschichten aufgebracht.

Die Metallpaste wird in einer feuchten Stickstoffatmosphäre in einem gasdichten Ofen bei einer Temperatur  $\leq 300^\circ\text{C}$  entbindert und anschließend bei einer höheren Temperatur  
35 gesintert.

Das Einbrennen der kupferhaltigen Metallpaste wird vorzugsweise zwischen 700 und 860°C durchgeführt.

5 Um Reduktion des in der Keramik enthaltenen Kupferoxids zu verhindern, können bei der Herstellung eines erfindungsgemäßen Bauelements Gitterunterlagen aus metallischem Kupfer verwendet werden, die gleichzeitig als Gettermaterial dienen.

10 Im folgenden wird die Erfindung anhand von Ausführungsbeispielen und der dazugehörigen Figuren näher erläutert. Die Figuren zeigen anhand schematischer und nicht maßstabsgetreuer Darstellungen verschiedene Ausführungsbeispiele der Erfindung. Gleiche oder gleich wirkende Teile sind mit gleichen  
15 Bezugszeichen bezeichnet. Es zeigen

Figur. 1 den Aufbau eines erfindungsgemäßen Bauelements in perspektivischer Darstellung

20 Figur 2 in halb-logarithmischer Darstellung die Abhängigkeit des unter der Zudosierung des Wasserdampfes einzustellenden Sauerstoffpartialdruckes von der Temperatur und die Gleichgewichtskurven von  $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}$  und  $\text{Pb}/\text{PbTiO}_3$

25

In Figur 1 ist ein keramisches Bauelement mit erfindungsgemäß kupferhaltigen Außenkontakten AK1 und AK2 schematisch gezeigt. An den ersten Außenkontakt AK1 sind erste kupferhaltige Innenelektroden IE1 angeschlossen. An den  
30 zweiten Außenkontakt AK2 sind zweite kupferhaltige Innenelektroden IE2 angeschlossen. Die Innenelektroden sind voneinander durch Keramikschichten KS getrennt.

Die Keramikschichten KS weisen vorzugsweise piezoelektrische  
35 Eigenschaften auf und sind z. B. auf der Basis der Keramik des PZT-Typs hergestellt.

Das dargestellte Bauelement realisiert insbesondere einen Piezoaktor. Die übereinander gestapelten Elektrodenschichten und Keramikschichten werden als Piezostack bezeichnet.

- 5 Die eingebrannten Außenkontakte AK1, AK2 sind vorzugsweise zwischen 10 und 20  $\mu\text{m}$ , z. B. 15  $\mu\text{m}$  dick. Es kann aber auch eine andere Dicke der Außenkontakte gewählt werden.

- 10 Die Außenkontakte und/oder Innenelektroden weisen vorzugsweise einen bestimmten Keramik-Anteil, der vorzugsweise kleiner als 50 m% (m% = Masseprozent) ist, in einer bevorzugten Variante der Erfindung zwischen 10 und 50 m% liegt und insbesondere 40 m% beträgt, auf. Der Keramik-Anteil weist dabei Keramikpartikel mit einer bestimmten Korngröße, 15 z. B. mit einer mittleren Korngröße zwischen 0,2 und 0,6  $\mu\text{m}$  auf.

- Der Keramik-Anteil in der Metallpaste verhindert insbesondere Rißbildung und Abhebung des Außenkontakts vom Piezostack, 20 welche sich aufgrund unterschiedlicher Ausdehnungseigenschaften des Keramikmaterials und des metallischen Kupfers ergeben.

- 25 Der thermische Ausdehnungskoeffizient der Keramik des PZT-Typs beträgt im Temperaturbereich zwischen der Raumtemperatur und der Curie-Temperatur ca. 1,5 - 2,0 ppm/K, während metallisches Kupfer im entsprechenden Temperaturbereich einen wesentlich höheren thermischen Ausdehnungskoeffizienten von ca. 19 ppm/K aufweist. Durch Zumischung des Keramikmaterials in 30 die Metallpaste wird das Ausdehnungsverhalten des Außenkontakts an das Ausdehnungsverhalten des Keramikstapels sowohl während der Prozessierung des Bauteils als auch für dessen spätere Anwendungen im spezifizierten Temperaturbereich von z. B. -50°C bis +150°C, wobei z. B. durch Anlegen 35 eines elektrischen Feldes eine Deformation des Bauelements entsteht, angepaßt.

Zur Anpassung der thermischen Ausdehnungskoeffizienten wird vorzugsweise eine Glasfritte mit einem hohen  $\text{SiO}_2$ -Anteil von z. B. 39 m% verwendet, da  $\text{SiO}_2$  eine hohe Affinität zur Keramik des PZT-Typs aufweist.

5

Bei der Zubereitung der kupferhaltigen Metallpaste wird zunächst ein Keramikpulver mit einer mittleren Korngröße von z. B.  $0,4 \mu\text{m}$  in einer Dispersion mit einem Lösungsmittel fertiggestellt. Anschließend wird die Keramikpulver-

10

Dispersion in die kupferhaltige Metallpaste der oben schon angegebenen Zusammensetzung eingerührt und mit Hilfe eines Dreiwalzenwerkes homogenisiert. Die Viskosität der Metallpaste beträgt vorzugsweise zwischen 10 und 20 Pas. Nach dem Aufbringen der fertigen Metallpaste auf die Seitenflächen

15

des Piezostacks wird die Paste bei ca. 80 bis  $140^\circ\text{C}$  in der Luftatmosphäre getrocknet. Ferner erfolgt Entbinderung und Sintern unter erfindungsgemäß eingestellten Bedingungen, wobei einerseits die Oxidation des metallischen Kupfers und andererseits die Reduktion des  $\text{PbO}$  oder  $\text{PbTiO}_3$  verhindert

20

werden. Dabei wird insbesondere im Hinblick auf die Auswahl der Entbinderungstemperatur und die Dauer der Entbinderung darauf geachtet, daß während des Entbinderungsprozesses aus der Metallpaste nicht nur die Binderanteile, sondern auch die Lösungsmittelreste vollständig ausgebrannt werden.

25

Da die in der Metallpaste enthaltene Glasfritte zum Teil sehr stark in die Keramik eindiffundiert und dabei in den gesinterten Keramiksichten Hohlräume hinterläßt, wird die Sintertemperatur so niedrig (z. B.  $765^\circ\text{C}$ ) gewählt, daß das Eindringen des Glaszusatzes nur im Bereich der Innenelektroden stattfindet. Mikroskopische Untersuchungen belegen, daß bei einer derart gewählten Sintertemperatur Glasanteile, vor allem Siliziumoxid, nur in einem an die Außenkontakte angrenzenden engen Bereich der Keramiksichten feststellbar sind.

35

Die Außenkontakte haften fest und lassen sich nur unter Anwendung einer großen Kraft von über 50 N vom Piezostack ablösen. Bei der gewaltsamen Ablösung der Außenkontakte wer-

den Teile des Keramikmaterials herausgebrochen, was für eine hohe Haftfestigkeit der Außenkontakte am Piezostack spricht.

5 Der Keramik-Anteil beträgt vorzugsweise 40 m% bezogen auf den Feststoffgehalt der Metallpaste. Diese Metallpaste kann im Prinzip auch für innen liegende Elektrodenschichten verwendet werden.

10 Im Rahmen der Erfindung liegt es auch, in der Elektrodenmetallisierung ein vorzugsweise chemisch aktives Keramikpulver (oder auch einen anderen chemisch aktiven Zusatzstoff), im Folgenden auch Keramikzusatz genannt, vorzusehen, das unter bestimmten Bedingungen chemisch mit dem Elektrodenmetall, dem organischen Binder, der Keramik  
15 und/oder einem Reaktionsprodukt dieser reagieren bzw. bestimmte Komponenten chemisch binden kann. Ferner kann der Keramikzusatz mit der Prozeßatmosphäre reagieren, z. B. den Sauerstoff an die Prozeßatmosphäre abgeben oder umgekehrt aufnehmen, wodurch zumindest lokal bzw. vorübergehend der  
20 Sauerstoffpartialdruck stabilisiert wird. Mit einem stabilen Sauerstoffpartialdruck gelingt es insbesondere, die innen liegenden Elektrodenschichten bzw. die Außenkontakte vor Oxidation und die Keramiksichten vor Reduktion zu schützen. Der Keramikpulver-Zusatz sorgt dafür, daß ein durch Prozeß-  
25 instabilitäten in der Elektrodenmetallisierung entstandenes Metalloxid gebunden wird, wodurch ein unerwünschtes Eindiffundieren dieses Metalloxids in die Keramiksichten vermieden wird.

30 Die Verwendung eines chemisch inerten Keramikpulvers in einer Metallpaste z. B. zur Verzögerung der Sinterung des Metalls ist an sich bekannt. Erfindungsgemäß wird das Keramikpulver jedoch als funktionelles Additiv verwendet, das chemisch aktiv ist und mit seiner Umgebung chemisch reagieren  
35 kann. Die chemische Aktivität kann z. B. auf die Bindung von Pb, das bei der Sinterung aus der bleihaltigen Keramikmasse freigesetzt wird, gerichtet sein. Möglich ist es auch, daß

das chemisch aktive Keramikpulver eine andere Komponente der Keramikmasse insbesondere bei der Sinterung bindet oder zur Freisetzung von bestimmten Komponenten wie z. B. Sauerstoff aus der Keramikmasse oder aus dem in der Keramikmasse oder in der Metallpaste enthaltenen Binder dient. Voraussetzung ist jedoch, daß das Keramikpulver mit dem Metallanteil der Metallpaste nicht chemisch reagiert.

Im Gegensatz zu der Metallpaste, die bei den Außenelektroden verwendet wird, werden in der für die Innenelektroden-Schichten geeigneten Metallpaste vorzugsweise keine Glaszusätze verwendet. Als chemisch aktives Keramikpulver ist insbesondere  $(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_2$  geeignet. Die Metallpaste kann anstelle eines chemisch aktiven Keramikpulver auch einen anderen chemisch aktiven Zusatzstoff oder zusätzlich zu dem chemisch aktiven Keramikpulver Anteile von weiteren Stoffen enthalten, z. B.  $\text{BaO}_2$  und/oder  $\text{MgO}$ .

Der Zusatz eines Keramikpulvers bei den Innenelektroden sorgt außerdem für eine bessere Haftung zwischen der Innenelektrode und den diese umgebenden Keramikschichten, wobei durch eine feine Verteilung der Keramikpartikel zwischen den Metallpartikeln insbesondere die Sinterhalsbildung verhindert wird. Die Sinterhalse stellen eine lokale Unterbrechung der Innenelektrode dar, wobei sich die Metallisierung von der Keramikschicht löst und/oder - vor allem im Randbereich - zurückgezogen wird, so daß die Innenelektrode eine netzförmige Struktur annimmt, deren Struktur von Bauteil zu Bauteil nicht reproduzierbar ist. Es ist bekannt, daß eine homogene Innenelektrodenstruktur auch durch den Zusatz eines Edelmetalls oder einer Edelmetallegierung erreicht werden kann. Der erfindungsgemäße Zusatz des Keramikpulvers hat demgegenüber aber einen großen Kostenvorteil.

In der Figur 2 ist in halb-logarithmischer Darstellung ein in Abhängigkeit von der Temperatur - erfindungsgemäß unter Zudosierung des Wasserdampfes - einzustellender Sauerstoff-

partialdruck  $p_{O_2}$ , beispielsweise gegeben durch die Kurve 3, die numerisch berechnete Gleichgewichtskurve 1 von Cu und  $Cu_2O$  und die numerisch berechnete Gleichgewichtskurve 2 von Pb und  $PbTiO_3$  gezeigt.

5

Die Gleichgewichtskurve 1 gibt bei der ausgewählten Temperatur den Partialdruck von  $O_2$  an, bei dem metallisches Cu und  $Cu_2O$  gleichzeitig existieren können. Metallisches Kupfer existiert nur bei einem Sauerstoffpartialdruck  $p_{O_2}$ , der den Gleichgewichtswert nicht übersteigt, d. h. unterhalb der Gleichgewichtskurve 1. Da oberhalb der Kurve 1 nur  $Cu_2O$  stabil ist, erfolgt bei einem Sauerstoffpartialdruck, der den Gleichgewichtswert bei der ausgewählten Temperatur übersteigt, eine unerwünschte Oxidation des metallischen Kupfers.

10

15

Die Gleichgewichtskurve 2 gibt bei der ausgewählten Temperatur den Partialdruck von  $O_2$  an, bei dem metallisches Pb und  $PbTiO_3$  gleichzeitig existieren können.  $PbTiO_3$  existiert nur oberhalb der Kurve 2. Bei einem Sauerstoffpartialdruck  $p_{O_2}$ , der den Gleichgewichtswert bei der ausgewählten Temperatur unterschreitet, wird das in der Keramik enthaltene  $PbTiO_3$  zu Pb reduziert.

20

25

Daher wird zumindest in der Entbinderungsphase eines erfindungsgemäßen Verfahrens zur Herstellung eines keramischen Vielschicht-Bauelements der Sauerstoffpartialdruck  $p_{O_2}$  unter Zudosierung von Wasserdampf so eingestellt, daß er einerseits den durch die Kurve 1 definierten Maximalwert  $p_{max}$ , bei dem metallisches Kupfer noch stabil ist, nicht übersteigt, und andererseits den durch die Kurve 2 gegebenen Minimalwert  $p_{min}$ , bei dem Bleititanat noch nicht reduziert wird, nicht unterschreitet, d. h.  $p_{min} < p_{O_2} < p_{max}$  bei der gegebenen Entbinderungsstemperatur  $T_E$ . Der zulässige Bereich zur Einstellung des Sauerstoffpartialdruckes liegt also zwischen den Kurven 1 und 2.

30

35

Die Kurve 3 beschreibt einen je nach Temperatur und in einer feuchten Atmosphäre einzustellenden, erfindungsgemäß aufgefundenen, optimalen Sauerstoffpartialdruck. Die Menge des hinzuzufügenden Wasserdampfes kann im Prinzip aus der

5 Kurve 3 berechnet werden. Möglich ist es auch, den Abfall des Sauerstoffpartialdrucks unter Zudosierung von Wasserdampf manuell oder automatisch so zu steuern, daß die vorgegebenen Grenzwerte nicht verletzt werden.

## Bezugszeichenliste

1		Kennlinie des Gleichgewichts von Cu und Cu <sub>2</sub> O im Diagramm $\log\{p(O_2)\}$ gegen Temperatur
5	2	Kennlinie des Gleichgewichts von Pb und PbTiO <sub>3</sub> im Diagramm $\log\{p(O_2)\}$ gegen Temperatur
	3	Kennlinie des unter Zudosierung von Wasserdampf einzustellenden Sauerstoffpartialdrucks in Abhängigkeit von Temperatur
10	AK1, AK2	Außenkontakt
	KS	Keramikschiicht
	IE1	an den Außenkontakt AK1 angeschlossene Innenelektroden
	IE2	an den Außenkontakt AK2 angeschlossene Innenelektroden
15	$p_{O_2}$	Sauerstoffpartialdruck
	$p_{min}$	minimaler zulässiger Sauerstoffpartialdruck
	$p_{max}$	maximaler zulässiger Sauerstoffpartialdruck
	$T_E$	Entbinderungstemperatur

## Patentansprüche

1. Keramisches Vielschicht-Bauelement mit einem Stapel  
alternierender Keramiksichten (KS) und als  
5 Innenelektroden dienender Elektrodenschichten,  
wobei die Innenelektroden (IE1, IE2) an Außenkontakte  
(AK1, AK2) angeschlossen sind, welche an einander  
gegenüberliegenden Außenseiten des Stapels senkrecht zu  
der Schichtanordnung angeordnet sind, wobei die an  
10 verschiedenen Außenkontakten angeschlossenen  
Innenelektroden ineinander greifen,  
wobei die Elektrodenschichten kupferhaltig sind,  
dadurch gekennzeichnet, daß  
die Außenkontakte (AK1, AK2) metallisches Kupfer  
15 enthalten,  
wobei in dem an der Grenzfläche zwischen den  
Außenkontakten und den Keramiksichten anliegenden  
Grenzbereich die Außenkontakte nicht oxidiert sind und  
das Material der Keramiksichten nicht reduziert ist,  
20 wobei die Haftfestigkeit der Außenkontakte am Stapel 50 N  
übersteigt.
2. Bauelement nach Anspruch 1,  
bei dem die Außenkontakte (AK1, AK2) einen Keramik-Anteil  
25 aufweisen.
3. Bauelement nach Anspruch 1 oder 2,  
bei dem die Innenelektroden einen Keramik-Anteil  
aufweisen.  
30
4. Bauelement nach Anspruch 2 oder 3,  
bei dem der Keramik-Anteil  $\leq 50$  m% ist.
5. Bauelement nach Anspruch 4,  
35 bei dem der Keramik-Anteil zwischen 10 und 50 m% liegt.

6. Bauelement nach einem der Ansprüche 2 bis 5,  
bei dem der Keramik-Anteil Keramikpartikel mit einer  
mittleren Korngröße zwischen 0,2 und 0,6  $\mu\text{m}$  aufweist.
- 5 7. Bauelement nach einem der Ansprüche 1 bis 6,  
das aus keramischen Grünfolien hergestellt ist, welche  
einen thermohydrolytisch abbaubaren Binder enthalten.
- 10 8. Bauelement nach einem der Ansprüche 1 bis 7,  
bei dem die Keramikschichten eine ferroelektrische  
Perowskitkeramik mit der allgemeinen Zusammensetzung  $\text{ABO}_3$   
umfassen.
- 15 9. Bauelement nach Anspruch 8,  
bei dem die Perowskit-Keramik vom PZT-Typ  $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$   
mit  $1 \geq x \geq 0$  ist.
- 20 10. Bauelement nach einem der Ansprüche 1 bis 9,  
bei dem die Dicke der Außenkontakte zwischen 10 bis 20  $\mu\text{m}$   
liegt.
- 30 11. Verfahren zur Herstellung eines Bauelements nach einem  
der Ansprüche 1 bis 10,  
bei dem die Entbinderung bei einer Temperatur  $\leq 300^\circ\text{C}$  im  
Stickstoffstrom unter Zudosierung von Wasserdampf  
durchgeführt und dabei der Entbinderungsprozeß komplett  
abgeschlossen wird,  
wobei der Sauerstoffpartialdruck zumindest während der  
Entbinderung einen Wert  $p_{\min}$  nicht unterschreitet, bei dem  
die Keramik reduktiv zu degradieren anfängt,  
wobei der Sauerstoffpartialdruck einen Wert  $p_{\max}$  nicht  
überschreitet, bei dem bei der gegebenen Temperatur das  
metallische Kupfer anfängt zu oxidieren.
- 35 12. Verfahren nach Anspruch 11,  
wobei  $p_{\min}$  dem Gleichgewichtspunkt von  $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}$  entspricht,

wobei  $p_{\max}$  dem Gleichgewichtspunkt von Pb/PbO oder Pb/PbTiO<sub>3</sub> entspricht.

13. Verfahren nach Anspruch 11 oder 12,  
5 bei dem zur Herstellung von Außenkontakten eine kupferhaltige Metallpaste mit einem Kupfergehalt von > 70 m%, einer Glasfritte und einem organischen Binder verwendet wird.
- 10 14. Verfahren nach Anspruch 13,  
bei dem als organischer Binder Acrylharzbinder verwendet wird.
- 15 15. Verfahren nach Anspruch 13 oder 14,  
bei dem der Glasfluß im wesentlichen PbO und SiO<sub>2</sub> enthält.
16. Verfahren nach einem der Ansprüche 13 bis 15,  
bei dem die kupferhaltige Metallpaste zwischen 700 und 860°C eingebrannt wird.
- 20 17. Verfahren nach Anspruch 16,  
bei dem die Entbinderung und das Einbrennen der kupferhaltigen Metallpaste auf einer Kupferunterlage durchgeführt wird.
- 25 18. Verfahren nach einem der Ansprüche 13 bis 17,  
bei dem die kupferhaltige Metallpaste in einem Siebdruckverfahren aufgebracht wird.
- 30 19. Verfahren zur Herstellung eines keramischen Vielschicht-Baelements mit Keramiksichten und dazwischen liegenden Innenelektroden-Schichten,  
bei dem zur Erzeugung der Keramiksichten eine Keramikmasse verwendet wird,
- 35 bei dem zur Erzeugung der Innenelektroden-Schichten eine Metallpaste mit einem Anteil eines chemisch aktiven Zusatzstoffs verwendet wird,

wobei der chemisch aktive Zusatzstoff zumindest mit einer Komponente seiner Umgebung außer dem Metallanteil der Metallpaste chemisch reagiert.

- 5 20. Verfahren nach Anspruch 19,  
bei dem als der chemisch aktive Zusatzstoff ein chemisch aktives Keramikpulver verwendet wird.

- 10 21. Verfahren nach Anspruch 19 oder 20,  
bei dem die Komponente der Umgebung ausgewählt ist aus dem Sauerstoff, zumindest einem Bestandteil der Keramikmasse und einem in der Metallpaste oder der Keramikmasse enthaltenen Binder oder Lösungsmittel.

- 15 22. Verfahren nach einem der Ansprüche 19 bis 21,  
bei dem bleihaltige Keramikmasse verwendet wird,  
bei dem infolge einer chemischen Reaktion zwischen dem chemisch aktiven Zusatzstoff und seiner Umgebung Sauerstoff freigesetzt und/oder Pb und/oder Cu gebunden  
20 wird.

- 25 23. Verfahren nach einem der Ansprüche 19 bis 22,  
bei dem als chemisch aktiver Zusatzstoff zumindest ein Zusatzstoff verwendet wird, ausgewählt aus  $(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_2$ , MgO und  $\text{BaO}_2$ .

- 30 24. Verfahren nach einem der Ansprüche 19 bis 23,  
bei dem in der Metallpaste als Metallanteil ein unedles Metall verwendet wird.

25. Verfahren nach Anspruch 24,  
bei dem als Metallanteil der Metallpaste Cu oder Ni verwendet wird.

## Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft ein keramisches Vielschicht-Bauelement mit einem Stapel alternierender Keramiksichten und als  
5 Innenelektroden dienender kupferhaltiger Elektrodenschichten, die an Außenkontakte angeschlossen sind, sowie Verfahren zur Herstellung des Bauelements. Erfindungsgemäß enthalten die Außenkontakte metallisches Kupfer, wobei in dem an der Grenzfläche zwischen den Außenkontakten und den Keramik-  
10 schichten anliegenden Grenzbereich die Außenkontakte nicht oxidiert sind und das Material der Keramiksichten nicht reduziert ist und wobei die Haftfestigkeit der Außenkontakte am Stapel den Wert von 50 N übersteigt. Erfindungsgemäß erfolgt die Entbinderung bei einer vergleichsweise niedrigen  
15 Temperatur von max 300°C in einer feuchten Stickstoffatmosphäre.

Figur 1

20

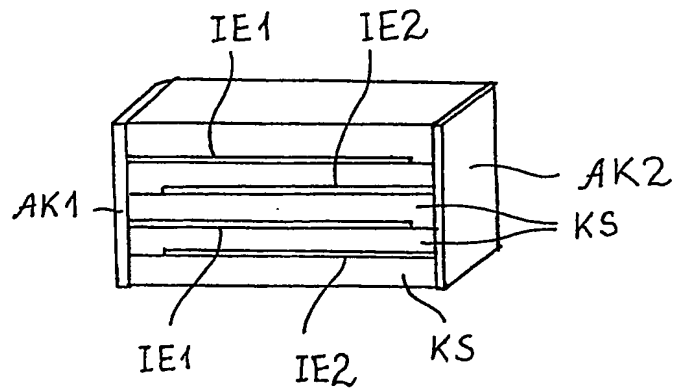


Fig. 1

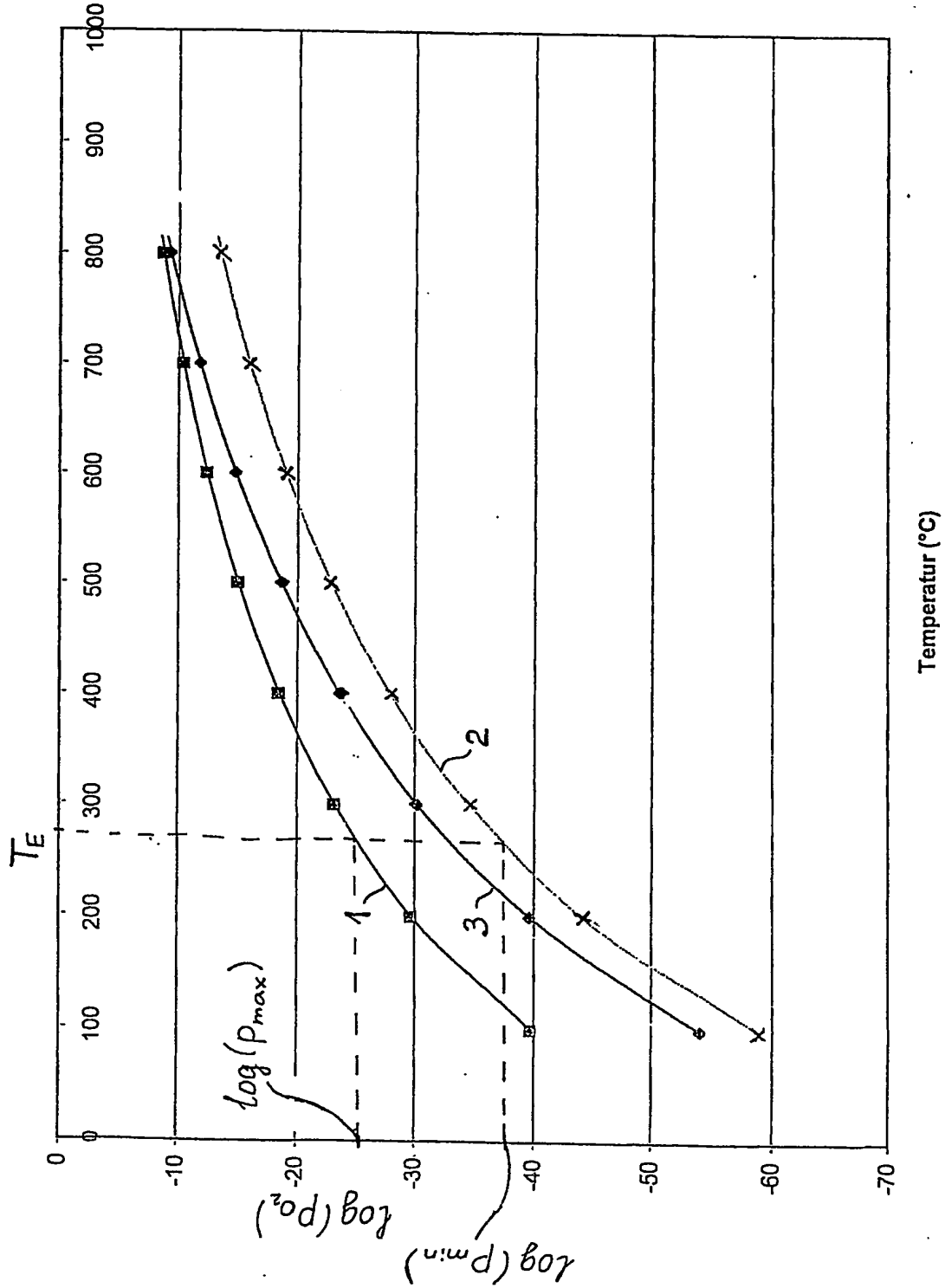


Fig. 2